

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 3月24日

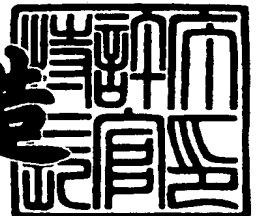
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-084275

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3084450

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205010070

【提出日】 平成12年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/32
H01M 10/28

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 谷川 太志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 前田 明宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 中村 靖志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 和泉 陽一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 暖水 慶孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 湯浅 浩次

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極及び密閉型ニッケル-水素蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケル粒子に対して a w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第1の活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して b w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第2の活物質粉末とを主に混合した正極であって、正極中の前記第1の活物質の水酸化ニッケル分を X 重量部、前記第2の活物質のオキシ水酸化ニッケル分を Y 重量部としたとき、

$$2.5 \leq \alpha < 3.0$$

$$0.01 \leq (X \times a / 100 + Y \times b / 100) / (X + Y) \leq 0.10$$

$$0 < b \leq a \leq 1.0 \text{ または } 0 = b < a \leq 1.0$$

$$2.1 \leq (2 \times X + \alpha \times Y) / (X + Y) < 2.2$$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極。

【請求項2】 水酸化ニッケル粒子に対して a w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第1の活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して b w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第2の活物質粉末と、水酸化コバルト粉末とを主に混合した正極であって、正極中の前記第1の活物質の水酸化ニッケルを X 重量部、前記第2の活物質のオキシ水酸化ニッケルを Y 重量部、水酸化コバルト粉末を c 重量部としたとき、

$$2.5 \leq \alpha < 3.0$$

$$0 < b \leq a \leq 1.0 \text{ または } 0 = b < a \leq 1.0$$

$$0.01 \leq (X \times a / 100 + Y \times b / 100 + c) / (X + Y) \leq 0.20$$

$$2.1 \leq (2 \times X + \alpha \times Y + 2 \times c \times 288 / 289) / (X + Y) < 2.2$$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極。

【請求項3】 水酸化ニッケル粒子に対して a w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第1の活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して b w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第2の活

物質粉末と、オキシ水酸化コバルト粉末とを主に混合した正極であって、正極中の前記第 1 の活物質の水酸化ニッケルを X 重量部、前記第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケルを Y 重量部、オキシ水酸化コバルト粉末を c 重量部としたとき、

$$2.5 \leq \alpha < 3.0$$

$$0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10$$

$$2.1 \leq (2 \times X + \alpha \times Y) / (X + Y) < 2.2$$

$$0.01 \leq (X \times a / 100 + Y \times b / 100 + c) / (X + Y) \leq 0.20$$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極。

【請求項 4】 前記水酸化ニッケルおよびオキシ水酸化ニッケルは、コバルト、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウムから選択される少なくとも 1 種以上の元素を含有する固溶体粒子であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極。

【請求項 5】 前記水酸化ニッケルおよびオキシ水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトのコバルト価数は 3 価よりも大きいことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極。

【請求項 6】 ペースト式ニッケル正極、水素吸蔵合金負極、セパレータ、アルカリ電解液、および安全弁を有する封口板とケースとからなる密閉型ニッケル-水素蓄電池において、前記正極が、水酸化ニッケル粒子に対して a w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第 1 の活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して b w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第 2 の活物質粉末とを主に混合した正極であって、正極中の前記第 1 の活物質の水酸化ニッケル分を X 重量部、前記第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケル分を Y 重量部としたとき、

$$2.5 \leq \alpha < 3.0$$

$$0.01 \leq (X \times a / 100 + Y \times b / 100) / (X + Y) \leq 0.10$$

$$0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10$$

$$2.1 \leq (2 \times X + \alpha \times Y) / (X + Y) < 2.2$$

をすべて満たす密閉型ニッケル-水素蓄電池。

【請求項 7】 ペースト式ニッケル正極、水素吸蔵合金負極、セパレータ、アルカリ電解液、および安全弁を有する封口板とケースとからなる密閉型ニッケル-水素蓄電池において、前記正極が水酸化ニッケル粒子に対して $a \text{ wt} \%$ のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第 1 の活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して $b \text{ wt} \%$ のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第 2 の活物質粉末と、オキシ水酸化コバルト粉末とを主に混合した正極であって、正極中の前記第 1 の活物質の水酸化ニッケルを X 重量部、前記第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケルを Y 重量部、オキシ水酸化コバルト粉末を c 重量部としたとき、

$$2.5 \leq \alpha < 3.0$$

$$0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10$$

$$0.01 \leq (X \times a / 100 + Y \times b / 100 + c) / (X + Y) \leq 0.20$$

$$2.1 \leq (2 \times X + \alpha \times Y + 2 \times c \times 288 / 289) / (X + Y) < 2.2$$

をすべて満たす密閉型ニッケル-水素蓄電池。

【請求項 8】 ペースト式ニッケル正極、水素吸蔵合金負極、セパレータ、アルカリ電解液、および安全弁を有する封口板とケースとからなる密閉型ニッケル-水素蓄電池において、前記正極が、水酸化ニッケル粒子に対して $a \text{ wt} \%$ のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第 1 の活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して $b \text{ wt} \%$ のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第 2 の活物質粉末と、オキシ水酸化コバルト粉末とを主に混合した正極であって、正極中の前記第 1 の活物質の水酸化ニッケルを X 重量部、前記第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケルを Y 重量部、オキシ水酸化コバルト粉末を c 重量部としたとき、

$$2.5 \leq \alpha < 3.0$$

$$0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10$$

$$2.1 \leq (2 \times X + \alpha \times Y) / (X + Y) < 2.2$$

$$0.01 \leq (X \times a / 100 + Y \times b / 100 + c) / (X + Y) \leq 0.20$$

をすべて満たす密閉型ニッケル-水素蓄電池。

【請求項 9】 前記水酸化ニッケルおよび前記オキシ水酸化ニッケルは、コバ

ルト、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウムから選択される少なくとも1種以上の元素を含有する固溶体粒子であることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の密閉型ニッケル-水素蓄電池。

【請求項10】 前記水酸化ニッケルおよび前記オキシ水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトのコバルト価数は3価よりも大きいことを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の密閉型ニッケル-水素蓄電池。

【請求項11】 ペースト式ニッケル正極、水素吸蔵合金負極、セパレータ、アルカリ電解液、および安全弁を有する封口板とケースとからなる密閉型ニッケル-水素蓄電池において、電池満充電状態から放電側電流を流し続けた場合に負極放電容量が正極放電容量よりも大きくかつ正極放電容量の1.1倍以下であることを特徴とする密閉型ニッケル-水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、密閉型ニッケル-水素蓄電池に関し、特にペースト式ニッケル正極の技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、携帯電話やノート型パソコンに代表される携帯機器の多くは二次電池が搭載され、二次電池のさらなる高容量化が望まれている。この要望に対し、アルカリ水溶液系二次電池ではニッケル-カドミウム蓄電池をはじめ、より高容量なニッケル-水素蓄電池の高容量化を図ってきた。以下にこの電池系の正極に関する技術について述べる。

【0003】

アルカリ蓄電池用正極は大別して、焼結式とペースト式（非焼結式）がある。焼結式はニッケル粉末を焼結して得られる孔径 $10\mu\text{m}$ 、多孔度80%程度の焼結基板を採用した電極であるが、基板の多孔度が小さく活物質である水酸化ニッケルの充填効率が悪いという課題がある。一方、ペースト式は発泡状の3次元構造をとる孔径 $500\mu\text{m}$ 、多孔度95%程度の金属芯体を採用した電極であり、

活物質を多く充填できることからより高容量な電極に適している。

【0004】

このペースト式電極は活物質充填量が多いものの、活物質である水酸化ニッケル自体の導電性が高次価数側で高く、低次価数側で低いため、充電酸化反応は円滑に進行しやすいが、逆に放電末期では還元反応が起こりにくい。これを補うためにコバルト酸化物や金属コバルト、金属ニッケル等の導電剤を添加して活物質の利用率を高めている。

【0005】

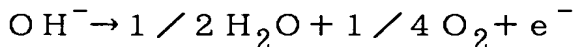
特に、コバルト化合物の添加は利用率向上に有効で、例えば水酸化コバルトを添加した場合、電池作製の初回充電時にアルカリ中へ溶出したコバルトイオンが水酸化ニッケル表面凹凸部に導電性を有するオキシ水酸化コバルトとして酸化析出するため、良好な導電網が形成される。このオキシ水酸化コバルトは、通常電池が使用される電圧の範囲では安定的に存在し、その効力を発揮している（特開昭61-74261号公報）。

【0006】

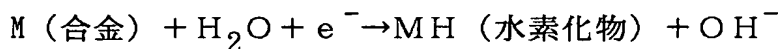
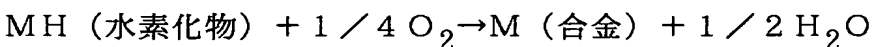
ところで、このような正極を用いてニッケル-水素蓄電池やニッケル-カドミウム蓄電池に代表されるアルカリ水溶液系二次電池を作製するにあたって、その電池の構成においては正極容量に対して負極容量を大きくし、負極に充電リザーブ及び、放電リザーブを設ける必要がある。

【0007】

充電リザーブとは正極満充電後においても未充電状態にある負極容量分であり、過充電時に正極側から発生する酸素ガスをこの部分で還元消費させている。過充電時に正極側で起こる酸素発生反応は、



ニッケル-水素蓄電池の場合に負極でおこる酸素吸収反応は、



である。

【0008】

上記の反応により電池の密閉化が可能となっている。

【 0 0 0 9 】

一方、放電リザーブは正極が放電し終わってもなお余剰に放電できる充電状態の負極容量分であり、ニッケル-カドミウム蓄電池の場合、特に高率放電でカドミウム負極の活物質利用率が低いため、これを多く設定している。他方、ニッケル-水素蓄電池の場合、水素吸蔵合金負極の放電効率が高く、正極容量とほぼ同等の容量よりも若干多くするだけで良い（放電リザーブは正の値）。放電リザーブを正の値にする必要があるのは、負の値に設定した場合、負極電位が上昇して高率放電特性が低下してしまうだけでなく、合金が腐食電位にさらされることで電解液中の水を消費する腐食反応が進行し、合金自体の劣化と電解液枯渇状態による電池内部抵抗の増加が起こって電池寿命が短くなってしまうからである。

【 0 0 1 0 】

また、合金が腐食すれば腐食電気量分だけ放電リザーブが増加するが、全体の負極容量として充電リザーブが減少するので予め充電リザーブを多くとる必要が発生する。さらには、合金から溶出する元素が電池諸特性に与える影響は計り知れないのである。その合金の腐食反応は、

$2M$ （水素吸蔵合金） $+ H_2O \rightarrow MH$ （水素化物） $+ M(OH)$ （水酸化物）である。

【 0 0 1 1 】

この放電リザーブの設定には幾つかの方法があるが、ペースト式ニッケル正極を採用したニッケル-水素蓄電池の場合、正極に起因して必然的に生成する電気量分が存在しているので、この部分について過去の正極技術と照らし合わせて説明する。

【 0 0 1 2 】

先にも述べたように、ペースト式ニッケル正極の多くは活物質である水酸化ニッケル粉末および導電剤であるコバルト化合物粉末を主体として構成されている。この正極と水素吸蔵合金負極とを組合せた電池では、初回充電以降、正極に貯えられる電気量と同等の電気量が負極に貯えられ、ここで、特開昭 6 1 - 7 4 2 6 1 号公報に示す水酸化コバルトを使用した場合、先ず、水酸化コバルトをオキ

シ水酸化コバルトに変換させる電気量分が負極に貯えられ、この電気量はオキシ水酸化コバルトが安定な電位で使用される限り不可逆で、放電リザーブの一部となる（1電子反応の電気量は水酸化ニッケルが289 mA h / g、水酸化コバルトが288 mA h / gであるため、水酸化ニッケルに10 wt %、水酸化コバルトを添加した場合は正極容量の1割相当の電気量がコバルト酸化分の放電リザーブとして存在している）。次に、通常の充放電使用では、初期2価であった水酸化ニッケルは充電によって3.2価付近のオキシ水酸化ニッケルまで酸化されるものの放電末期は2.2価付近で放電が終了するため、実際には未放電状態のオキシ水酸化ニッケルが存在し、これに相当する電気量（正極容量の2割程度の電気量）も負極に貯えられている。

【0013】

事実、ニッケル-水素蓄電池の初期状態ではこの2つの不可逆電気量の和に相当する電気量（正極容量の3割程度の電気量）が放電リザーブとして存在し、実験で観測されている。放電リザーブの適正量としては0よりも大きく且つ正極容量の1割程度の範囲であれば良いので、2割程度過剰に存在していることになる。言い換えると、充放電に寄与しない水素吸蔵合金をその分多く電池に搭載しているのである。

【0014】

この放電リザーブ量を適正化すれば電池の高容量化と希少材料で高価な水素吸蔵合金使用量による低コスト化が図れるので、さらに、この技術に関連する先行技術について説明する。

【0015】

先ず、特公昭60-254564号公報では電池容量の安定化を図るために水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末およびコバルト粉末の酸化に必要なオキシ水酸化ニッケル粉末を用いている。この場合は、コバルトの酸化に必要な電気量分だけが放電リザーブを削減できる。

【0016】

次に、特開平4-26058号公報では酸化剤で酸化したコバルト化合物を被覆した水酸化ニッケル粉末を用い、また、特開平8-148145号公報ではア

ルカリ共存のもと、加熱空気で酸化させたコバルト化合物を被覆した粉末を用いているが、同様にコバルトの酸化に必要な電気量分だけ放電リザーブの削減が可能である。

【 0 0 1 7 】

さらに特開平 1 1 - 9 7 0 0 8 号公報では、水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第一の活物質とオキシ水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆した第二の活物質とを 9 0 : 1 0 ~ 6 0 : 4 0 の重量比率で混合したものをを用いることによって、コバルトの酸化電気量とオキシ水酸化ニッケルの未放電電気量の総和に対応する負極の放電リザーブ量が適正化できることが開示されている。

【 0 0 1 8 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の構成では、第二の活物質の母体であるオキシ水酸化ニッケルの酸化価数が不明なため、量を制限したとしても真に負極の放電リザーブ量を適正化したとは言えず、さらに改良の余地がある。

【 0 0 1 9 】

また、このこととは別に、水酸化ニッケルからオキシ水酸化ニッケルを作製するには何らかの酸化反応を用いるため、これに対応するランニングコスト（設備の大きさ、処理量、材料費等を含む）を考慮した効率良い利用方法が求められている。

【 0 0 2 0 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、水酸化ニッケル粒子に対して a w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第 1 の活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して b w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第 2 の活物質粉末とを主に混合した正極であって、正極中の第 1 の活物質の水酸化ニッケル分を X 重量部、第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケル分を Y 重量部としたとき、

$$2.5 \leq \alpha < 3.0$$

$$0.01 \leq (X \times a / 100 + Y \times b / 100) / (X + Y) \leq 0.10$$

$$0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10$$

$$2.1 \leq (2 \times X + \alpha \times Y) / (X + Y) < 2.2$$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極とした。

【0021】

本発明は、ペースト式ニッケル正極の改良によって放電リザーブを適正化させる技術であり、さらに、これを用いてアルカリ蓄電池を構成することで従来の放電特性を損なうことなく電池の高容量化と低コスト化が可能である。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明の請求項1に記載の発明は、水酸化ニッケル粒子に対して a w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第1の活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して b w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した第2の活物質粉末とを主に混合した正極であって、正極中の第1の活物質の水酸化ニッケル分を X 重量部、第2の活物質のオキシ水酸化ニッケル分を Y 重量部としたとき、

$$2.5 \leq \alpha < 3.0 \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$$0.01 \leq (X \times a / 100 + Y \times b / 100) / (X + Y) \leq 0.10 \dots \textcircled{2}$$

$$0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10 \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

$$2.1 \leq (2 \times X + \alpha \times Y) / (X + Y) < 2.2 \dots\dots\dots \textcircled{4}$$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極とした。

【0023】

①式は、酸化剤を用いて粉末を処理、生産するにあたっては、酸化剤の利用効率がよく、処理する粉末が少ないほど工業的に好ましく、2.5 価以上で 3.0 価よりも小さい範囲とした。

【0024】

②式は、活物質である水酸化ニッケルおよびオキシ水酸化ニッケルの総量に対して被覆するオキシ水酸化コバルト総量についてその適性比率を示し、0.01 以上 0.10 以下にすることで電極エネルギー密度を高位に維持できる。

【 0 0 2 5 】

③式は、上記②式を満たす条件において、オキシ水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトの量は水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトの量よりも少ないもしくは同量とする、あるいは、オキシ水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトの量が0であっても、電極エネルギー密度を高位に維持することができる。

【 0 0 2 6 】

これは、オキシ水酸化ニッケル主体粉末の量がオキシ水酸化コバルトを被覆した水酸化ニッケルの量よりも少なく、前者の粉末を後者の粉末が隣接・被覆して導電網を形成するためであり、これにより活物質利用率が高位となるからである。

【 0 0 2 7 】

④式は、電池組立時における見かけの理想的なニッケル価数範囲を示し、実測での負極放電リザーブ量が0よりも大きい正の値から正極容量の1割に相当する電気量までの範囲であるとさらに良い。この範囲に設定すると負極電位の上昇抑制とあわせて高率放電特性を確保することができるため、過剰にあった放電リザーブ部分に相当する水素吸蔵合金量を削除することができる。尚、オキシ水酸化ニッケルの製造コストは材料（水素吸蔵合金）費の削減効果分よりも小さいため、低コストな電池が可能であることを補足しておく。

【 0 0 2 8 】

請求項2および3記載の発明は、求められる電池性能に対して導電剤である水酸化コバルトあるいはオキシ水酸化コバルトの添加増量に頼らざるを得ない場合を想定して設定した。例えば、特に電池の長期保存や抵抗短絡によってコバルトの還元反応が生じ、電極内の導電性が劣化するような場合に有効で、その後の容量回復率を高くすることができる。この時、水酸化コバルトを添加する場合は電池内で水酸化コバルトが酸化するため、その添加量に応じてニッケル価数の補正が必要で、他方、オキシ水酸化ニッケルを添加する場合は予め酸化状態であるので、この補正を必要としない。

【 0 0 2 9 】

尚、水酸化ニッケル及び、オキシ水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトの量は、10wt%を越えるとその被覆及び、被覆の維持が技術的に困難になることから（遊離、剥れの発生）、この範囲が好ましい。

【0030】

請求項4に記載の発明は、水酸化ニッケルおよびオキシ水酸化ニッケル粉末をコバルト、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウムから選択される少なくとも1種以上の元素を含有する固溶体の粉末とした。この場合も、固溶体粒子中の水酸化ニッケルあるいはオキシ水酸化ニッケルに相当する重量に対して上述の効果が発揮できる。

【0031】

請求項5に記載の発明は、水酸化ニッケルおよびオキシ水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトのコバルト価数が3価よりも大きいと、電池内でコバルト化合物がより高次に酸化する反応が殆ど無いため、より精度良く放電リザーブの適性化が図れる。

【0032】

上述の様な密閉型ニッケル－水素蓄電池の構成であると、電池満充電状態から放電側電流を流し続けた場合に負極放電容量は正極放電容量よりも大きくかつ正極放電容量の1.1倍以下となる。

【0033】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0034】

<酸化実験>

純水に水酸化ニッケル固溶体粒子（内部に金属換算で亜鉛を5wt%含み、水酸化ニッケル純分が92.4wt%である粒子：平均粒径10 μ m）を100g添加し、攪拌しながら酸化剤である次亜塩素酸水溶液をそれぞれ100ml加えて十分に攪拌し、その後、処理した粉末を水洗・乾燥した。同じ手順で次亜塩素

酸水溶液の添加量のみを水準とし、それぞれ 2 0 0 m l、3 0 0 m l、6 0 0 m l、1 0 0 0 m l 添加した粉末を得た。これら酸化処理されたオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子を酸化還元滴定（ヨウ素滴定法）でニッケルの価数を求めた。得られた結果を図 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

水酸化ニッケル 1 0 0 g に対して酸化剤である次亜塩素酸水溶液を 3 0 0 m l まで添加した場合、2. 9 2 価まで添加量に比例してニッケル価数が高くなっているが、1 0 0 0 m l 以上添加したとしても 3. 0 2 価までしか変化していない。このことから、酸化剤は 3. 0 価より小さい価数までは反応効率が高く、有効であることが判断される。

【 0 0 3 6 】

また、所定量の電気量分だけ放電リザーブを削減することを考慮した場合、できるだけ価数の高いオキシ水酸化ニッケルであれば少量で済み、設備も嵩張らず、またランニングコストも低く押さえることができることから、ニッケル価数は 2. 5 価以上であれば良いと判断する。

【 0 0 3 7 】

＜粉末の作製＞

先ず、水酸化ニッケル固溶体粒子（内部に金属換算で亜鉛を 5 w t % 含み水酸化ニッケル純分が 9 2. 4 w t % である粒子：平均粒径 1 0 μ m）1 0 0 w t % に対して 5 w t % 相当の水酸化コバルトを被覆した粉末を 4 8 w t % の水酸化ナトリウム溶液で湿らし、高温雰囲気下で酸素を供給しながら湿度と温度を制御しつつ乾燥させ、水洗、乾燥により表面のコバルトを改質した。これにより、水酸化ニッケル固溶体粒子（水酸化ニッケル純分 9 2. 4 w t %）の表面を 5 w t % のオキシ水酸化コバルトで被覆した活物質粉末 1 を得た。この処理により得られた粉末 1 は約 0. 1 S / c m の圧粉体導電率を示し、また酸化還元滴定（ヨウ素滴定法）により表面コバルト化合物のコバルト価数は 3. 1 9 価であることを確認した。

【 0 0 3 8 】

次に、純水に先の水酸化ニッケル固溶体粒子を 1 0 0 g 添加し、攪拌しながら

酸化剤である次亜塩素酸水溶液を 3 0 0 m l 加えて十分に攪拌した。処理された粉末を水洗・乾燥してオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子 m を得た。このオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子 m は酸化還元滴定（ヨウ素滴定法）から 2 . 9 2 価であった。

【 0 0 3 9 】

さらに、この粉末 m を 6 0 ° C に加温した 3 0 w t % の水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、攪拌しながら 5 w t % 相当のオキシ水酸化コバルトが析出するように 1 m o l / l の硫酸コバルトを滴下して、その後十分に攪拌し、処理した粉末を水洗、乾燥して粉末 n を得た。得られた粉末 n を酢酸水溶液中で加熱してニッケル分を溶出させ、ろ過して得た未溶解粉末を I C P 分析、X 線回折および酸化還元滴定で解析した結果、3 . 1 2 価のオキシ水酸化コバルトであることを確認した。このことから粉末 n は、コバルト価数が 3 . 1 2 価のオキシ水酸化コバルトを 5 w t % 被覆したニッケル価数が 2 . 7 9 価のオキシ水酸化コバルトと判断され、その反応は滴下した硫酸コバルトがアルカリ中でコバルト酸イオンとなってさらにオキシ水酸化ニッケル粉末表面で酸化析出したものと考えられる。

【 0 0 4 0 】

＜電池の作製＞

（実施例）

粉末 l および粉末 n を 8 5 : 1 5 で混合し、さらに酸化イットリウムを 0 . 5 w t % と増粘剤 C M C を 0 . 1 % および結着剤 P T F E を 0 . 2 w t % 添加し、所定量の純水を加えてペーストとした後、三次元状金属芯体に充填し、乾燥後加圧成型することによって正極 1 を作製した。一方、負極は水素吸蔵合金を主体とするペーストを二次元状金属芯体に塗着充填して、乾燥後加圧成型することによって得た。

【 0 0 4 1 】

正極 1 と、この負極とをセパレータを介して捲回してスパイラル状電極群を作製し、この電極群の上下に正負の集電体を取り付けたあと、金属ケースに挿入した。負極集電体と金属ケース底部、正極集電体と安全弁を備えた封口板とを電氣的に接続し、電解液を注入したあと、封口して本発明の実施例電池 1 を組み立て

た。

【 0 0 4 2 】

実施例電池 1 は、水酸化ニッケル固溶体粒子（純分 9 2 . 4 w t %）に対して 5 w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した活物質粉末と、ニッケルの価数が 2 . 7 9 価であるオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子（純分 9 2 . 4 w t %）に対して 5 w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した活物質粉末とを 8 5 : 1 5 で混合し、

①オキシ水酸化ニッケルの価数が 2 . 7 9 価で、2 . 5 以上 3 未満、

②水酸化ニッケルおよびオキシ水酸化ニッケルの総量に対するオキシ水酸化コバルト総量の比は 0 . 0 5 で、0 . 0 1 以上 0 . 1 以下、

③水酸化ニッケルおよびオキシ水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトの量が 5 w t %、

④ニッケル平均価数が $2 . 1 2 \{ = (2 \times 8 5 \times 0 . 9 2 4 + 2 . 7 9 \times 1 5 \times 0 . 9 2 4) / (8 5 \times 0 . 9 2 4 + 1 5 \times 0 . 9 2 4) \}$ で、2 . 1 以上 2 . 2 未満、

であるペースト式正極を用いている。尚、この際、正極の理論容量（水酸化ニッケル純分に水酸化ニッケルが 1 電子反応をするとした時の電気量 2 8 9 m A h / g を掛けた値）に対し、負極の理論容量が 1 . 4 倍となるようにした。

【 0 0 4 3 】

また、正極 1 を用いて正極の理論容量に対して 1 . 6 5 倍の理論容量を持つ負極とを組合せて実施例電池 2 を作製した。

【 0 0 4 4 】

次に、粉末 1 と粉末 m とを水酸化ニッケル固溶体重量とオキシ水酸化ニッケル固溶体重量が 8 5 : 1 5 となるよう混合し、その他、添加物をはじめ実施例電池 1 と同様の材料と手順で正極を作製して実施例電池 3 を得た。

【 0 0 4 5 】

実施例電池 3 は、水酸化ニッケル固溶体粒子（純分 9 2 . 4 w t %）に対して 5 w t % のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した活物質粉末と、ニッケルの価数が 2 . 9 2 価であるオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子（純分 9 2 . 4 w t %）の

活物質粉末とを、水酸化ニッケル固溶体重量とオキシ水酸化ニッケル固溶体重量が 85 : 15 となるよう混合し、

①オキシ水酸化ニッケルの価数が 2.92 価で、2.5 以上 3 未満、

②水酸化ニッケルおよびオキシ水酸化ニッケルの総和重量に対するオキシ水酸化コバルトの重量比率は $0.04 \{ = (85 \times 5 / 100 + 15 \times 0 / 100) / (85 + 15) \}$ で、0.01 以上 0.1 以下、

③水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトの量は 5 wt %、オキシ水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトの量は 0 wt %、

④ニッケル平均価数が 2.14 価 $\{ = (2 \times 85 \times 0.924 + 2.92 \times 15 \times 0.924) / (100 \times 0.924) \}$ で、2.1 以上 2.2 未満、であるペースト式正極を用いている。

【0046】

さらにまた、実施例電池 1 で示す粉末作製から電池作製までの条件のうち、水酸化ニッケルおよびオキシ水酸化ニッケルを被覆するオキシ水酸化コバルトの添加量についてのみを水準にし、共に同量のオキシ水酸化コバルトを被覆し、且つ水酸化ニッケルとオキシ水酸化ニッケルの総量に対するオキシ水酸化コバルト総量の比が 0.01、0.03、0.07、0.10 である実施例電池 4 ~ 7 を作製した。

【0047】

(比較例)

上記の実施例電池と同様の材料および手法で、水酸化ニッケル固溶体粒子 100 % に対して 5 % 相当の水酸化コバルトを被覆した粉末に、酸化イットリウムを 0.5 wt % と増粘剤 CMC を 0.1 % および結着剤 PTFE を 0.2 wt % 添加し、所定量の純水を加えてペーストとした後、三次元状金属芯体に充填し、乾燥後加圧成型することによって正極を作製し、これを用いて正極の理論容量に対して 1.4 倍および 1.65 倍の理論容量を持つ負極を組合せてそれぞれ比較例電池 1 および比較例電池 2 を作製した。

【0048】

また、粉末 1 を用い、その他添加物をはじめ比較例電池 1 と同様の材料と手順

で正極を作製し、比較例電池 3 を作製した。尚、比較例電池 3 は正極の理論容量に対して負極の理論容量が 1.4 倍となるようにした。

【0049】

また、さらに水酸化ニッケル固溶体粒子 100 wt % に対して 5 wt % 相当の水酸化コバルトを被覆した粉末 100 g を、30 wt % の水酸化ナトリウム水溶液 1000 ml 及び、12 wt % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 1000 ml との混合水に、攪拌しながら 10 分間処理した。先の粉末 1 とこの粉末を 75 : 25 で混合し、以下同様に正極を作製した後、正極の理論容量に対して 1.4 倍の理論容量を持つ負極を組合せて比較例電池 4 を作製した。比較例電池 4 は特開平 11-219701 号公報と同意の電池である。

【0050】

以上のように作製した実施例および比較例の電池は 4 / 5 SC サイズのニッケル-水素蓄電池であり、負極、セパレータには親水性を付与したポリプロピレン不織布、電解液には 7M の KOH 溶液にリチウム-水和物を 40 g / l 添加したアルカリ水溶液で構成され、電池内の材料・部品以外の空間が一定となる様に作製した。

【0051】

＜電池の評価＞

本発明の実施例電池及び比較例電池は注液後 24 時間放置し、20℃雰囲気下で 0.1 A の電流値により 30 時間充電し、20℃雰囲気下で 1 時間放置した後、20℃雰囲気下で 0.4 A の電流値により電池電圧が 1 V になるまで放電を行った。この操作を 2 回繰り返した後、45℃の雰囲気下で 1 週間エージングを施して評価用電池とした。

【0052】

(電池容量)

それぞれの評価用電池を 20℃雰囲気下で 0.2 A の電流値により 15 時間充電し、20℃雰囲気下で 1 時間放置した後、20℃雰囲気下で 0.4 A の電流値で電池電圧が 1 V になるまで放電した。さらに、充電の条件を同じにして放電の電流値を 10 A で放電した。それぞれの電流値での電池容量はこの際の放電時間

から算出した。

【 0 0 5 3 】

(電池内部圧力)

充電時の電池内部圧力の評価は、放電状態の評価用電池の底部に穴を空けて圧力センサーを取り付けた状態で 2 0 ℃ 雰囲気下、2 . 0 A の電流値で 1 . 2 時間充電し、この時の最大の圧力を求めた。

【 0 0 5 4 】

(放電リザーブ測定)

満充電状態の電池のケース上部および底部を開放し、電解液を入れたビーカー中に浸漬した。さらにビーカー中に参照極である水銀電極 (H g / H g O) を入れ、参照極に対して正極および負極の電位が測定できるようにした。0 . 4 A の放電をし続けることで先ず正極から水素が、次いで負極側から酸素が発生するまで試験を行った。

【 0 0 5 5 】

放電リザーブ量 (m A h) は負極の放電が終了するまでの電気量 (約 - 0 . 9 V → - 0 . 6 V (v s H g / H g O) までの電気量) から正極の放電が終了するまでの電気量 (約 0 . 5 V → - 0 . 1 V (v s H g / H g O) までの電気量) を差し引いて求めた。得られた放電リザーブ量 (m A h) を正極容量 (m A h) で割った百分率値に変換し、放電リザーブ量 (% / v s) 正極容量) を求めた。

【 0 0 5 6 】

(単セルサイクル寿命)

単位時間あたりの温度上昇を検知する充電制御方式の元、4 . 0 A の電流値で充電し、1 時間休止後、1 0 A の電流値で電圧 0 . 6 V まで放電するサイクルを 2 0 ℃ 雰囲気下で繰り返し評価した。

【 0 0 5 7 】

(結果)

得られた結果を (表 1) に示す。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

電池	負極容量/正極容量構成比率	0.4A 放電容量(mAh)	10A 放電容量/0.4A 放電容量(%)	電池内圧 (Kg/cm ²)	放電リザーブ/正極容量比率	500 サイクル容量維持率 (%/vs 初期)
実施例 1	1.40	2300◎	97.3○	6.0○	0.05	95○
実施例 2	1.65	2000○	97.4○	2.5○	0.05	99◎
実施例 3	1.40	2325◎	96.7○	6.5○	0.05	94○
比較例 1	1.40	2300	97.5	19.0	0.25	62×
比較例 2	1.65	2000	97.3	6.5	0.25	95○
比較例 3	1.40	2300	97.4	15.5	0.20	79×
比較例 4	1.40	2185	98.1	7.0	-0.05	88×

【0059】

(表 1) から分かるように、実施例電池 1 は比較例電池 1 と比較して高率放電特性を損なうことなく、長期に渡って高容量な電池である。これは、実施例の如く放電リザーブを削減しても放電特性が劣化しないこと、および負極容量が少ない場合でも充電リザーブが適量確保されていることを示している。また、容量を高めていない実施例電池 2 は充電リザーブが多く設定された状態なため、さらに長寿命である。さらにまた、実施例電池 3 は実施例電池 1 とほぼ同等性能が得られている。

【0060】

ここで比較例電池 4 はその構成から実施例電池 1 と同等の容量が引き出せる正極を用いているにもかかわらず、放電リザーブ量が適正でないため電池容量も低く、サイクル寿命も短い。これは負極放電容量が少ないため負極電位が合金の溶出電位に晒されたためと推定される。

【0061】

一方、水酸化ニッケルとオキシ水酸化ニッケルの総量に対するオキシ水酸化コバルト総量の比が 0.01、0.03、0.05、0.07、0.1 (=1、3、5、7、10 wt %) である実施例の電池について、その電池容量を測定した結果を図 2 に示す。

【0062】

図 2 から分かるように、水酸化ニッケルとオキシ水酸化ニッケルの総量に対するオキシ水酸化コバルト総量の比が 0.01 より小さい領域および 0.1 より大

きい領域では電極エネルギー密度の影響から、電池容量が低いことが推定される。

【0063】

尚、上記（表1）に示す電池性能差はニッケル価数と粉末混合比に対応する、変化する放電リザーブおよび充電リザーブの設定値による差である。よって、実施例では亜鉛のみを固溶する水酸化ニッケル固溶体粒子およびオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子を用いているが、コバルト、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウムから選択される少なくとも1種以上の元素を含有する固溶体粒子であっても各元素固有に得られる効果、例えば水酸化ニッケルの膨潤や利用率向上、放電電圧向上などの効果を独立に発揮できると推定できる。

【0064】

【発明の効果】

以上のように、本発明は特に密閉型ニッケル-水素蓄電池に適し、ペースト式ニッケル正極の技術、具体的には水酸化ニッケル粒子に対して $a \text{ wt} \%$ のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して $b \text{ wt} \%$ のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した活物質粉末とを主に混合した正極であって、正極中の第1の活物質の水酸化ニッケル分を X 重量部、第2の活物質のオキシ水酸化ニッケル分を Y 重量部としたとき、

$$2.5 \leq \alpha < 3.0$$

$$0.01 \leq (X \times a / 100 + Y \times b / 100) / (X + Y) \leq 0.10$$

$$0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10$$

$$2.1 \leq (2 \times X + \alpha \times Y) / (X + Y) < 2.2$$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極を用いることで、高容量且つ低コストな電池を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

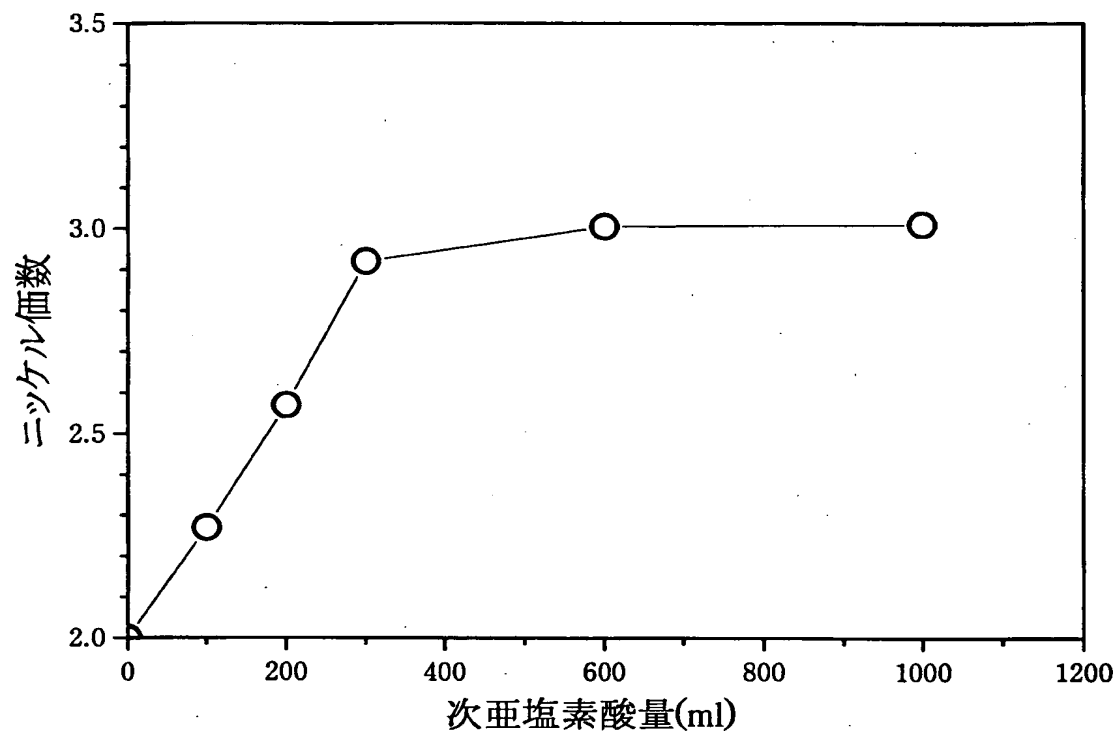
次亜塩素酸水溶液添加量とニッケル価数の関係を示す図

【図 2】

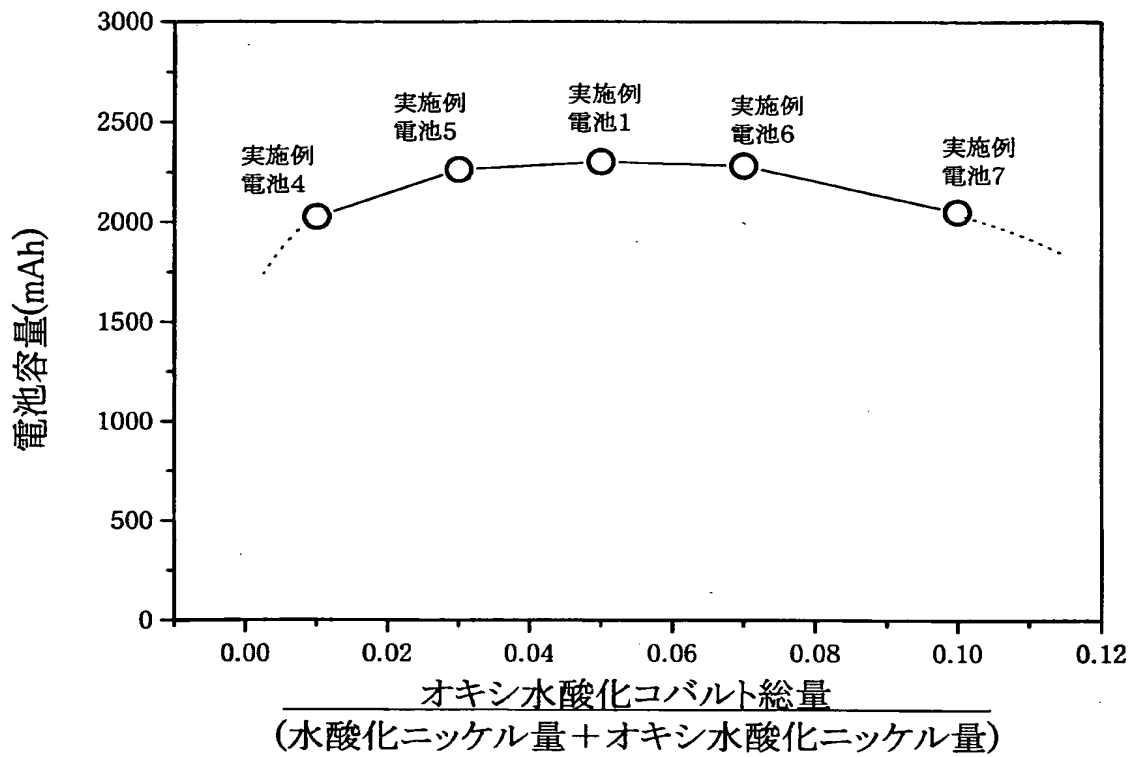
水酸化ニッケルとオキシ水酸化ニッケルの総量に対するオキシ水酸化コバルト
総量の比と電池容量の関係を示す図

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量、且つ低コストな電池を提供する。

【解決手段】 正極、水素吸蔵合金負極、セパレータ、アルカリ電解液、および安全弁を有する封口板とケースとからなる密閉型ニッケル-水素蓄電池において、正極が、水酸化ニッケル粒子に対して $a \text{ wt} \%$ のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した活物質粉末と、ニッケルの価数が α 価であるオキシ水酸化ニッケル粒子に対して $b \text{ wt} \%$ のオキシ水酸化コバルトを表面被覆した活物質粉末とを主に混合した正極であって、正極中の第1の活物質の水酸化ニッケル分を X 重量部、第2の活物質のオキシ水酸化ニッケル分を Y 重量部としたとき、特定の式をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル正極を用いることで、高容量且つ低コストな電池を作製することができる。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社